

(54) RECORDING MATERIAL

(11) 60-257288 (A) (43) 19.12.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-114096 (22) 4.6.1984
 (71) FUJI SHASHIN FILM K.K. (72) KEN IWAKURA(1)
 (51) Int. Cl¹. B41M5/12,B41M5/18

PURPOSE: To contrive enhancement of developed color density, preservability in raw state and preservability with time, by using as an electron-acceptive compound a benzoic acid ester derivative having hydroxyl groups at 2- and 4-positions and a lower alkyl group at 3- or 5-position.

CONSTITUTION: A benzoic acid ester derivative having hydroxyl groups at 2- and 4-positions and a lower alkyl group at 3- or 5-position is used as an electron-acceptive compound in a recording material comprising an electron-donative colorless dye and an electron-acceptive compound. The two components are dispersed in an aqueous solution of polyvinyl alcohol, further kaolin is added to the resultant dispersed liquid, and is sufficiently dispersed to obtain a coating liquid. The coating liquid is applied to a paper, followed by drying. Images formed on a recording material thus obtained show high density and enhanced resistance to light and heat.

(54) REVERSIBLE IMAGE-FORMING MATERIAL

(11) 60-257289 (A) (43) 19.12.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-115233 (22) 4.6.1984
 (71) MITSUBISHI SEISHI K.K. (72) MIKIYA SEKINE(2)
 (51) Int. Cl¹. B41M5/18

PURPOSE: To repeatedly print images by a thermal head, by a method wherein the face side of a resin film base is optionally subjected to a corona treatment, a white pigment is applied to the back side of the base, and an electron-donative colorless color former is used in combination with a color developer consisting of gallic acid and phloroglucinol.

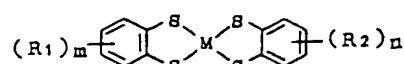
CONSTITUTION: The face side of the resin film base is optionally subjected to a corona treatment, and the white pigment is applied to the back side of the base. A recording layer comprising a color former, a color developer and a binder is provided on the side opposite to the side on which the white pigment layer is provided. The color former is an electron-donative colorless one, while the color developer consists of phloroglucinol and gallic acid. Printed images can be formed in the recording layer by heating, and can be erased by exposing the image-forming material to water or water vapor. When heat is applied to the image-forming layer from which images have been erased, images can be again formed. Accordingly, forming and erasing of images can be repeated any number of times.

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(11) 60-257290 (A) (43) 19.12.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-113017 (22) 4.6.1984
 (71) RICOH K.K. (72) SATORU YAMAMURO(4)
 (51) Int. Cl¹. B41M5/26,G03C1/72,G11B7/24

PURPOSE: To contrive prevention of deterioration under reproducing light and enhancement of preservability in terms of light resistance, by a method wherein a recording layer comprising at least one of a cyanine dye and a merocyanine dye together with a specified bis(benzenedithiolene)metal complex is provided on a base.

CONSTITUTION: A solution containing at least one of a cyanine dye and a merocyanine dye in addition to a bis(benzenedithiolene)metal complex of the formula (wherein at least one of R₁ and R₂ is -NR₃R₄, the rest is hydrogen, alkyl, halogen or the like, each of R₃ and R₄ is hydrogen or alkyl, M is a transition metal, each of (m) and (n) is an integer of 1~4, and M may form a salt with an anion having a negative charge) is applied to the base, followed by drying to provide the recording layer. Accordingly, the number of times of reading after recording is enhanced, that is, deterioration under reproducing light is prevented, the preservability in terms of light resistance is enhanced, manufacturing process can be simplified, and cost can be reduced.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-257288

⑬ Int.Cl. 1
B 41 M 5/12 5/18 識別記号 108 108 廈内整理番号 6771-2H 7447-2H
⑭ 公開 昭和60年(1985)12月19日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 記録材料

⑯ 特願 昭59-114096
⑰ 出願 昭59(1984)6月4日

⑱ 発明者 岩倉謙 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発明者 杉山武勝 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑳ 出願人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

明細書の序章(内容に変更なし)
明細書

1. 発明の名称 記録材料

2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用する記録材料において、該電子受容性化合物が2位および4位にヒドロキシ基を、3位または5位に低級アルキル基を有する安息香酸エステル誘導体であることを特徴とする記録材料。

3. 発明の詳細な説明

<発明の利用分野>

本発明は記録材料に関するものである。

本発明に係る記録材料は電子供与性無色染料と電子受容性化合物の発色反応を利用したものであり、特に、新規な電子受容性化合物を用いた記録材料に関する。

本発明に係る電子受容性化合物は、特に、感圧記録材料および感熱記録材料用の電子受容性化合物として極めて有用な化合物であり、また通電感熱記録シート、感光性記録シート、超音波記録シート、電子線記録シート、静電記録シート、感光

性印刷版材、捺印材料、タイプリボン、ボールペンインキ、クレヨンなどにも応用できる化合物である。

<従来技術>

種々のフェノール化合物を感圧記録材料または感熱記録材料の電子受容性化合物として使用することは、特公昭40-2309号、特公昭51-29830号等に開示されているが、これらのフェノール化合物は、必ずしも満足できる電子受容性化合物とはいえない。すなわち、電子供与性無色染料と組合わせ使用したときの発色濃度が十分でなかつたり、記録後に、発色画像の濃度が経時で低下したり、いわゆる粉吹きと呼ばれる白色粉末状物の表面集中が生じる等の問題がある。

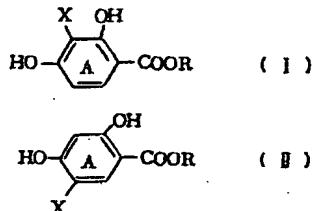
<発明の目的>

従つて本発明の目的は電子供与性無色染料と組合わせ使用したときの発色濃度が十分で、生及び経時の保存性の改良された記録材料を提供することである。

<発明の成>

本発明の目的は電子供与性無色染料と電子受容性化合物として3位および4位にヒドロキシ基を、5位または6位に低級アルキル基を有する安息香酸エスチル誘導体を使用した記録材料により達成された。

本発明に係る電子受容性化合物のうち好ましい例は、下記一般式(I)～(II)で表わされる。



上記一般式(I)～(II)において、Rはアルキル基または置換アルキル基を表わし、Xは低級アルキル基を表わす。

上記一般式(I)～(II)においてRで表わされる置換基のうち、炭素原子数1～12のアルキル基および、ハロゲン原子、アリール基、アリー

ルオキシ基、アルコキシ基、アリールカルボニル基またはアルキルカルボニル基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数7～12のアリール置換アルキル基、炭素原子数3～9のアルコキシ置換アルキル基、炭素原子数7～12のアリールカルボニル置換アルキル基および炭素原子数3～10のアルキルカルボニル置換アルキル基が好ましい。

これらの置換基はさらに、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基等の置換基を有することができる。

上記一般式(I)～(II)において、Xで表わされる低級アルキル基のうち、炭素原子数1～6のノルマルアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基およびプロピル基が好ましい。

上記一般式(I)～(II)においてベンゼン環Aはさらに置換基を有していてもよく、置換基の

例としては、低級アルキル基、アラルキル基、低級アルコキシ基およびハロゲン原子等があげられる。

本発明に係る電子受容性化合物を感熱記録材料用の電子受容性化合物として用いる時には、50°C以上の融点を有するものが好ましく、特に70°C～150°Cの融点を有するものが好ましい。

本発明に係る電子受容性化合物の特徴として以下のことがあげられる。

- (I) 電子供与性無色染料との組合せにより、高濃度の発色像を与える。
- (II) 地および発色画像の保存性が良好である。
- (III) 异華性がなく安定である。
- (IV) 合成が容易であり、高収率で高純度のものが得られる。

次に本発明の電子受容性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 1) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸エチルエスチル

2) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸エチルエスチル

3) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸シンナミルエスチル

4) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸イソブチルエスチル

5) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-β-フェニチルエスチル

6) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-β-フエニチルエスチル

7) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-ベンジルエスチル

8) 2,4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-ベンジルエスチル

9) 2,4-ジヒドロキシ-3-エチル安息香酸-ベンジルエスチル

10) 2,4-ジヒドロキシ-3-プロピル安息香酸-ベンジルエスチル

11) 2,4-ジヒドロキシ-3,6-ジメチル安息香酸-ベンジルエスチル

12)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーメチルベンジルエステル

13)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- メチルベンジルエステル

14)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーメチルベンジルエステル

15)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーメチルベンジルエステル

16)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポークロロベンジルエステル

17)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポークロロベンジルエステル

18)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポークロロベンジルエステル

19)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーメトキシベンジルエステル

20)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーフエノキシエチルエステル

21)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーフエノキシエチルエステル

22)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- ポーフエノキシエチルエステル

23)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- フエナシルエステル

24)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- (2-ポーメチルフエノキシエチル) エステル

25)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- (2-ポーメチルフエノキシエチル) エステル

26)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- (2-ポークロロフエノキシエチル) エステル

27)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- (2-(2, 4-ジメチルフエノキシ) エチル) エステル

28)2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸
- (2-(2, 4-ジメチルフエノキシ) エチル) エステル

29)2, 4-ジヒドロキシ-3-ヘキシル安息香

酸-ポーメチルベンジルエステル 等。

これらは単独もしくは混合または他の電子受容性化合物（例えば、ビスフェノールA、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、1, 3-ビス[4-ヒドロキシフェニル]シクロヘキサン、3, 3-ビス[4-メチルベンジル]サリチル酸亜鉛、活性白土等）と混合して用いられる。

本発明に係る電子受容性化合物の合成法としては、アルキル置換レゾルシンをカルボキシル化して、アルキル置換-2, 4-ジヒドロキシ安息香酸として、これにアルキル化試薬またはアルキルアルコール等を反応させる方法がある。これらはいずれも公知の方法である。

アルキル置換レゾルシンのカルボキシル化は、アルキル置換レゾルシンまたはそのアルカリ塩に、炭酸ガスおよび/または炭酸塩類を常圧または加圧下に作用させることにより得られる。この際反応は溶媒存在下または無溶媒で行う。これらは、例えばChem. Rev. 57, 583ページ；

Organic Synthesis, Collective

vol II, 594ページ等に記載されている。炭酸塩類の具体例としては炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等がある。また溶媒には水、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジオキサン、ピリジン、ジイソブチルケトン等が用いられる。

本発明に使用する電子供与性無色染料としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物、スピロビラン系化合物などが用いられている。

これらの一例を示すれば、トリアリールメタン系化合物として、3, 3-ビス[4-ジメチルアミノフェニル]-6-ジメチルアミノフタリド（即ちクリスタルバイオレットラクトン）、3, 3-ビス[4-ジメチルアミノフェニル]フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-2-イル)フタ

リド、 β -（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド等があり、ジフェニルメタン系化合物としては、 α 、 β -ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N- α 、 β -トトリクロロフェニルロイコオーラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクタム、ローダミンB（p-クロロアニリノ）ラクタム、 α -ジベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、 α -O-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -m-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -（ β 、 γ -ジクロロアニリノ）

-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -ジヘキシルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -m-トトリクロロメチルアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -ブチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -ジフェニルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-ジフェニルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -O-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、 α -O-クロロアニリノ-3-エトキシ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -O-クロロアニリノ-6-p-

ブチルアニリノフルオラン、 α -アニリノ-3-ペンタデシリ-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-アメトキシプロピルアミノフルオラン、 α -アニリノ-3-フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン、 α -ジエチルアミノ-3-フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン等がありチアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物としては、3-メチルースピロジナフトビラン、3-エチルースピロジナフトビラン、3、3'-ジクロロースピロジナフトビラン、3-ベンジルスピロジナフトビラン、3-メチル-ナフト-（3-メトキシ-ベンゾ）-スピロビラン、3-ブロビルースピロジベンゾスピラン等がある。これらは単独もしくは混合して用いられる。

次に本発明に係る記録材料の具体的製造法について述べる。

本発明に係る感圧複写紙は米国特許第2,505,470号、同2,505,471号、同2,505,489号、同2,548,366号、同2,712,507号、同2,730,456号、同2,730,457号、同第3,418,250号などの先行特許などに記載されている様に種々の形態をとりうる。最も一般的には本発明に係る電子供与性無色染料および電子受容性化合物を別々に含有する少なくとも一对のシートから成る。即ち電子供与性無色染料を単独又は混合して、溶媒（アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ジアリールエタン、塩素化パラフィンなどの合成油に溶解し、これをペインダー中に分散するか、又はマイクロカプセル中に含有させた後、紙、プラスチックシート、樹脂コーティド紙などの支持体に適用することにより発色剤シートを、また電子受容性化合物を単独又は混合してあるいは他の

電子受容性化合物と共に、ステレンブタジエンラテックス、ポリビニールアルコールの如きペインダー中に分散させ、紙、プラスチックシート、樹脂コーティド紙などの支持体に塗布することにより銀色剤シートを得る。

電子供与性無色染料および電子受容性化合物の使用量は所望の塗布厚、感圧複写紙の形態、カプセルの製法、その他の条件によるのでその条件に応じて適宜選べばよい。当業者がこの使用量を決定することは容易である。

カプセルの製造方法については、米国特許2,800,457号、同2,800,458号に記載された親水性コロイドゾルのコアセルベースションを利用した方法、英国特許867,797号、同950,443号、同989,264号、同1,091,076号などに記載された界面重合法などがある。

感熱記録材料は、ペインダーを溶媒または分散媒に溶解または分散した液に、電子供与性無色染料、本発明に係る電子受容性化合物、および必要

であれば熱可融性物質を十分に細かく 砕混合し、さらに、カオリン、焼成カオリン、タルク、ろう石、ケイソク土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、炭酸バリウム、尿素一ホルマリンフィラー、セルロースフィラー等の吸油性顔料を加えて塗液を作用する。これに必要に応じてパラフィンワックスエマルジョン、ラテックス系ペインダー、感度向上剤、金属石けん、酸化防止剤、紫外線吸収剤、画像保存性向上剤などを添加することができる。

塗液は、中性紙、上質紙、プラスチックフィルムなどの支持体に塗布乾燥される。塗液を調製する際、主成分をはじめから同時に混合して粉砕してもよいし適当な組みあわせにして別々に粉砕分散の後、混合してもよい。

また、塗布液は、支持体中に抄き込ませてもよい。

支持体は、生かおよび経時のカブリの点から中性紙が特に好ましい。

感熱記録材料を構成する各成分の量は、電子供与性無色染料1～2重量部、電子受容性化合物1～6重量部、熱可融性物質0～30重量部、顔料0～15重量部、ペインダー1～15重量部及びその他の添加剤、分散剤等の少量からなる。

電子供与性無色染料は一種または複数混合して用いても良い。分散媒（溶媒）としては、水が最も望ましい。

次に本発明に用いられるペインダーを例示すると、ステレンブタジエンのコポリマー、アルキド樹脂、アクリルアミドコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルのコポリマー、ステレン-無水マレイン酸のコポリマー、合成ゴム、アラビヤゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

特に分散媒（溶媒）との関係上アラビヤゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性ペインダーが望ましい。

熱可融性物質としては、必要によりエルカ酸、

ステアリン酸、ベヘン酸、バルミチン酸、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アリド、ステアリン酸トルイジド、N-ミリストイル-ローブニシジン、N-ミリストイル-ローフエネチジン、N-メトキシカルボニル-タ-ニ-ステアリルカルバモイルベンゼン、N-オクタデシルウレア、N-ヘキサデシルウレア、N,N-ジドデシルウレア、フェニルカルバモイルオキシドデカン、ローブテルフエノールフエノキシアセテート、p-フェニルフエノール-ローグロロフエノキシアセテート、4,4'-イソプロピリデンビスマトキシベンゼン、p-フェニルエチル-ローブエニルフエニルエーテル、2-ロークロロベンジルオキシナフタレン、2-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンジルオキシナフタレン、2-フェノキシアセチルオキシナフタレン、フタル酸ジフェニルエステル、2-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、2-ベンゾイロキシナフタレン、2-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、ハイドロキノンアセテート

等が用いられる。

これらの物質は、常温では無色の固体であり、複写用加熱温度に適する温度、即ち70～160°C付近でシャープな融点を有する物質である。

ワックス類としては、パラフィンワックス、カルナウバワックス、マイクロクリスチリンワックス、ポリエレンワックスの他、高級脂肪酸アミド例えば、ステアリン酸アミド、エチレンビスマテアロアミド、高級脂肪酸エステル等があげられる。

金属石ケンとしては、高級脂肪酸多価金属塩例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等があげられる。

画像保存性向上剤としては少なくとも2または6位のうち1個以上がアルキル基で置換されたフェノールあるいはその誘導体があげられ、その中でも2または6位のうち1個以上が分岐したアルキル基で置換されたフェノールあるいはその誘導体が好ましい。また、分子中にフェノール基を複

数個有するものが好ましく、特に2かいし3個のフェノール基を有するものが好ましい。これらの化合物の具体例をあげると、

ビス-[3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)-ブタノイツクアシド]グリコールエステル、
ビス-[3,3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-4'-ジ-tert-ブチルフェニル)ブタノイツクアシド]グリコールエステル、
ビス-[3,3-ビス-(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)-ブタノイツクアシド]グリコールエステル、
1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン、
4,4'-チオビス(2'-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
4,4'-チオビス(2'-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
2,2'-チオビス(2'-メチル-6-tert-ブチルフェノール)。

2,2'-メチレンビス(2'-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
2,2'-メチレンビス(2'-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、
4,4'-ブチリデンビス(2'-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、
2-tert-ブチル-4-tert-ブチキシフェノール、
2,2-ジメチル-4-イソプロピル-2-tert-ブチル-6-クロマノール、
2,2-ジメチル-6-tert-ブチル-5-ベンゾフラノール、
4[[4,6-ビス(tert-ブチルチオ)-3-トリアジン-2-イル]アミノ]-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等がある。

黒色像の保存性、図吹き等をさらに改良するためには、これらヒンダートフェノール類との併用が特に好ましい。

これらの化合物の使用量は、電子受容性化合物に対して5～200重量パーセント、好ましくは20～100重量パーセントである。

以下実施例を示すが、本発明は、この実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

① 黒色剤シートの調製

電子供与性無色染料である2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン1/8をアルキル化ナフタレン30gに溶解させた。この溶液をゼラチン6gとアラビヤゴム4gを溶解した水50g中に微しく攪拌しながら加えて乳化し、直径1.0～1.0mmの油滴とした後、水250gを加えた。酢酸を少量づつ加えてpHを約4にしてコアセルベーションを生起させ、油滴のまわりにゼラチンとアラビヤゴムの壁をつくり、ホルマリンを加えてからpHを7にあげ、壁を硬化した。

この様にして得られたマイクロカプセル分散液を紙に塗布乾燥し黒色剤シートを得た。

② 細色用シートの調製

電子受容性化合物である 2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-1-オーメチルベンジルエステル 2.0 g を 5% ポリビニルアルコール水溶液 2.0 g に分散し、さらにカオリン（ジョージアカオリン） 2.0 g を添加してよく分散させ、塗液とした。得られた塗液を紙に塗布乾燥し発色剤シートを得た。

このようにして調製した発色剤シートと顔色剤シートとを接して圧力や衝撃を加えると瞬間に黒色の印像が得られた。この像は濃度が高く耐光性、耐熱性にすぐれていた。

実施例 2

電子供与性無色染料である 2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン 2.9 g を 5% ポリビニルアルコール（ケン値度 9.9%、重合度 1,000）水溶液 5.0 g とともにポールミルで一昼夜分散した。一方、同様に、電子受容性化合物である 2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-1-オーメチルベンジルエスティル 1.0 g を 5% ポリビニルアルコール水

溶液 1.00 g とともにポールミルで一昼夜分散し、これら 2 種の分散液を混合した後カオリン（ジョージアカオリン） 2.0 g を添加してよく分散させ、さらにパラファインワックスエマルジョン 5.0% 分散液（中京油脂セロゾール井川 28） 5 g を加えて塗液とした。

塗液は 5.0 g/m² の坪量を有する中性紙に圆形分塗布量として 6 g/m² となるように塗布し、40 °C で 1 分間乾燥して塗布紙を得た。

塗布紙をフアクシミリにより加熱エネルギー 4.0 mJ/mm² で加熱発色させると黒色の印像が得られた。発色濃度は 1.05 であつた。

また、この塗布紙を 40 °C, 90% RH 中に 24 時間放置した後の塗布紙の発色画像の濃度は 0.98 で、非画像部の濃度は 0.06 であつた。

実施例 3

実施例 2 の電子供与性無色染料の代りに電子供与性無色染料として、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン 2.5 g と 2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シ

クロヘキシルアミノフルオラン 2.5 g を用い、また電子受容性化合物の代りに、電子受容性化合物として、2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸ベンジルエスティル 1.0 g を用いて、実施例 2 と同様にして塗布紙を得た。

塗布紙をフアクシミリにより加熱エネルギー 4.0 mJ/mm² で発色させると黒色の印像が得られた。

発色濃度は 1.05 であつた。

比較例 1

実施例 2 の電子受容性化合物の代りに、電子受容性化合物として、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 1.0 g を用いて実施例 3 と同様にして塗布紙を得た。

塗布紙をフアクシミリにより加熱エネルギー 4.0 mJ/mm² で加熱発色させたところ発色濃度 0.5 であつた。

実施例 2, 3 と比較例 1 を比較すれば、本発明の電子受容性化合物の発色性が極めて高いことが明らかである。

比較例 2

実施例 2 の電子受容性化合物の代りに電子受容性化合物として、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエスティル 1.0 g を用いて実施例 1 と同様にして塗布紙を得た。実施例 1 と同様に発色させたところ発色濃度は 1.03 であつた。

またこの塗布紙を 40 °C 90% RH 中に 24 時間放置した後の塗布紙の発色画像の濃度は 0.8 であつた。

比較例 3

実施例 2 の電子受容性化合物の代りに、電子受容性化合物として、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸ベンジルエスティル 1.0 g を用いて実施例 3 と同様にして塗布紙を得た。

塗布紙をフアクシミリにより加熱エネルギー 4.0 mJ/mm² で加熱発色させたところ発色濃度 1.05 であつた。

また、この塗布紙を 40 °C 90% RH 中に 24 時間放置した後の塗布紙の非画像部の濃度は 0.8 であつた。

実施例2と比較例3, 4を比較すれば、本発明の電子受容性化合物を使用した記録紙が、画像保存性に優れていることが明らかである。

実施例4～8

実施例3の電子受容性化合物の代りに、表一に示してある化合物を用いて、実施例3と同様にして塗布紙を得た。実施例3と同様にして発色させ、その結果を表一に示す。

表一

実施例No	電子受容性化合物	発色濃度
4	2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸エチル	1.09
5	2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸ターフエネチル	1.10
6	2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸ベンジル	1.13
7	2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸-β-フェノキシエチル	1.08
8	2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸シンナミル	1.08

表一より本発明の電子受容性化合物の発色性が極めて高いことがわかる。

実施例9

2-アニリノ-3-クロロ-4-ジエチルアミノフルオラン10gと2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルフルオラン10gを10%ポリビニルアルコール(ケン化度2%重合度500)水溶液100gとともに300mlポールミル中で一夜分散し分散液(A)を得た。同様に2, 4-ジヒドロキシ-3-メチル安息香酸ベンジル10gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともに300mlポールミル中で一夜分散し分散液(B)を得た。同様にビス-(3, 4-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)-ブタノイツクアンド)グリコールエステル20gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともに300mlポールミル中で一夜分散し分散液(C)を得た。

分散液(A)、分散液(B)及び分散液(C)を3:20:5の重量比で混合し、さらに混合液200gに対

し、50gの炭酸カルシウム微粉末を添加、十分に分散させて塗液とした。

この感熱記録紙用塗液を50g/m²の坪量を有する原紙上に片面で6g/m²の塗布液が得られるようエアーナイフで塗布し、50°C2分間乾燥し、感熱記録紙を得た。

塗布紙をファクシミリにより発色させると黒色の印像が得られた。

また得られた色像の保存性は極めてすぐれていだ。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

特開昭60-257288(9)

手 続 换 正 書

4. 换正の対象 明細書

5. 换正の内容

明細書の添付（内容に変更なし）を提出いたします。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和59年 特願 第114096号

2. 発明の名称 記録材料

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西寅



連絡先 平106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社, 7.24
電話 (406) 2537

方式 審査

